



# AUSLEGESCHRIFT

## 1 183 632

Internat. Kl.: A 611Deutsche Kl.: 30 i - 3

Nummer: 1 183 632

Aktenzeichen: B 76682 IV a/30 i

Anmeldetag: 8. Mai 1964

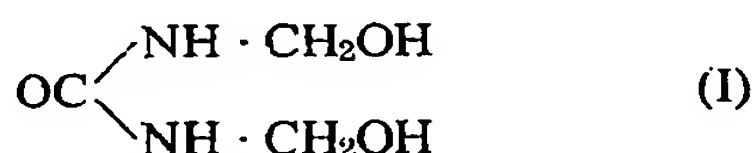
Auslegetag: 17. Dezember 1964

### 1

Es ist bekannt, daß Formaldehyd in Form von ätherartigen Verbindungen mit Alkohol, wie z. B. als Acetal oder Halbacetal als Depotstoff gebunden werden kann, der dann freien Formaldehyd monomer abspaltet. Demzufolge ist auch die keimtötende Wirkung von Formaldehyd durch den Einsatz solcher Acetale und Halbacetale gegeben. Es hat sich gezeigt, daß insbesondere die Halbacetale, beispielsweise die Semiformale von Polyalkoholen, wie Äthylenglykol, 1,2-Propylenglykol, Triäthylenglykol oder auch Butyltriglykol, als bakterizid und bakteriostatisch wirksame Mittel eingesetzt werden können. Die Zerfallsgeschwindigkeit solcher Acetale und Halbacetale von Formaldehyd ist sehr unterschiedlich und dementsprechend die Dauer der Konservierung in einem weiten Zeitraum variierbar.

Man hat solche Glykolformale bzw. Glykolpolyformale zur Erzeugung bügelfreier Textilien angewandt, wobei die Abspaltung von Formaldehyd ebenfalls von Wichtigkeit ist wegen der chemischen Bindung an die Cellulosefaser. Zur technischen Konservierung haben sich solche Acetale und Halbacetale von Formaldehyd als sehr wirkungsvoll erwiesen, da sie eine breite bakterizide Wirkung gegen Bakterien, Pilze, Hefen und eine Reihe Sporenbildner entwickeln. Die Abspaltung von Formaldehyd erfolgt im allgemeinen besonders leicht im sauren Bereich. Es hat sich gezeigt, daß die bakterizide und bakteriostatische Wirkung besonders in bewegten Systemen, wie z. B. bei Kühlflüssigkeiten in der Metallindustrie, nicht unbegrenzt lange anhält, sondern sich langsam verzehrt, sei es durch Verbrauch durch Mikroorganismen oder durch Verdampfen des Formaldehyds.

Es wurde nun gefunden, daß durch die Kombination solcher Acetale mit einer Reihe von Methylolverbindungen ein erheblicher Fortschritt bei der technischen Konservierung erzielt wird. So wurden beispielsweise die Acetale oder Halbacetale von Äthylenglykol oder 1,2-Propylenglykol kombiniert mit formaldehydabspaltenden Stickstoff-Methylol-Produkten, wie Dimethylolharnstoff, Dimethyloläthylenharnstoff und ähnlichen Stoffen. Dimethylolharnstoff [Formel (I)] und die anderen Ergänzungskomponenten besitzen eine vorwiegend bakteriostatische Wirkung, da sie wegen ihrer Stabilität nur langsam unter Formaldehydabspaltung im Laufe von vielen Tagen und Wochen wirksam werden.



### Chemische Konservierungsmittel

#### Anmelder:

Bacillolfabrik Dr. Bode & Co.,  
Hamburg-Stellingen, Melanchthonstr. 27

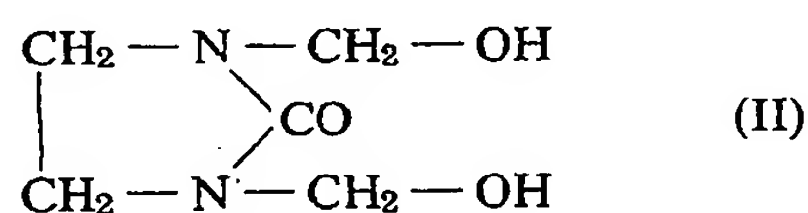
#### Als Erfinder benannt:

Dr.-Ing. Hans Weidle, Lübeck;  
Rolf Steinhagen, Hamburg

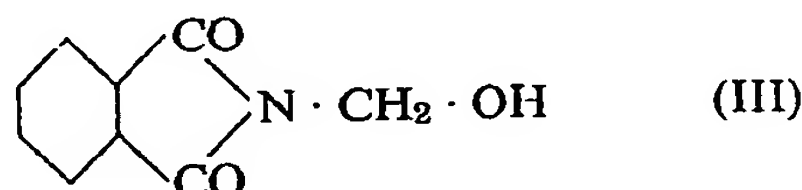
### 2

Die Spaltungstendenz ist nicht nur abhängig von bestimmten Milieubedingungen wie dem pH-Wert, sondern weitgehend von der chemischen Struktur dieser Körper. Während die Formale relativ leicht Formaldehyd abspalten und somit in ihrer konservierenden Wirkung besonders bakterizid mobilisierbar sind, wird durch die Anwesenheit von relativ stabilen Körpern, wie Dimethylolharnstoff, eine technisch besonders günstige Wechselwirkung erreicht, die die bakteriostatische und bakterizide Wirksamkeit des ganzen kombinierten Mechanismus zeitlich bedeutend verlängert und auch steigert. Durch das Acetal wird eine frühzeitige pantrope Formalinwirkung mit starker Keimreduktion erzielt, die die vorwiegend bakteriostatische Wirkung der Stickstoff-Methylol-Verbindungen besonders günstig beeinflusst. Es kommt hinzu, daß beide Typen chemischer Konservierungsstoffe anscheinend sich wechselseitig ergänzen dergestalt, daß beim Verbrauch der einen Komponente die andere sie teilweise wieder zurückbildet.

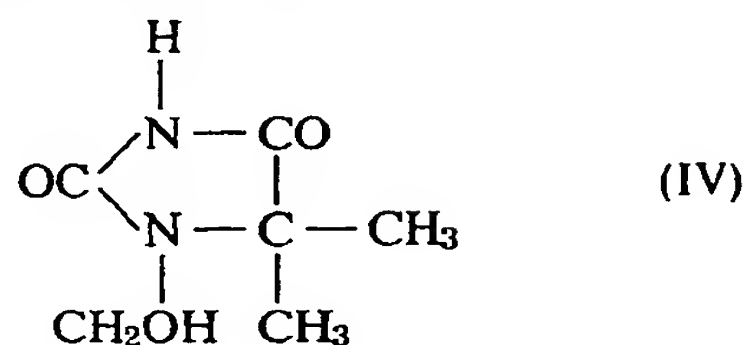
Diese Kombinationen sind vor allen Dingen auch im neutral oder alkalisch reagierenden Medium sehr gut wirksam. Ähnlich wie Dimethylolharnstoff wirkt auch die Dimethylolverbindung von Äthylenharnstoff (Formel II)



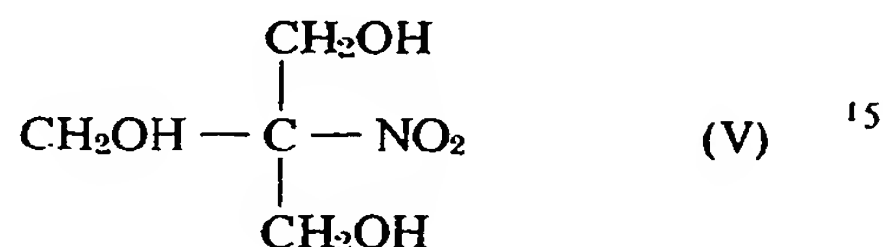
ferner die Monomethylolverbindung von Phthalimid (Formel III)



und seinen Derivaten sowie das 1-Methylol-5,5'-dimethylhydantoin (Formel IV)



Auch der Einsatz von Trishydroxymethylnitromethan (Formel V)



in Kombination mit den beschriebenen Acetalen hat sich als vorteilhaft erwiesen. Der Körper ist für sich allein als bakterizid bereits bekannt.

Die beschriebenen bakteriostatisch und bakterizid wirksamen Konservierungsmittel eignen sich als Zusatz zu flüssigen und pastenförmigen Rohstoffen und Fertigpräparaten, die durch Befall von Mikroorganismen gefährdet sind. So sind sie z. B. verwend-

bar für Klebstoffe, Rohstoffe und Fertigpräparate der Kosmetik, Kühlmittel in der Metallindustrie sowie zur Tränkung von Papier und Vliesen, beispielsweise auf Cellulosebasis.

#### Beispiel 1

Konservierungsmittel, bestehend aus  
70 Teilen Äthylenglykolacetal und  
30 Teilen Dimethylolharnstoff.

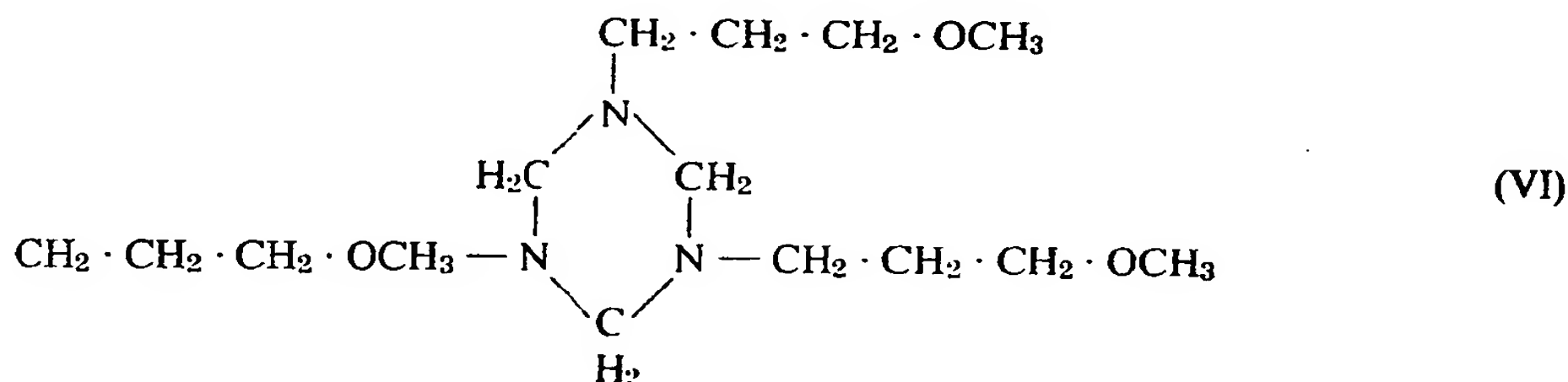
#### Beispiel 2

Konservierungsmittel, bestehend aus  
20 Teilen Dimethylol-Äthylenharnstoff und  
80 Teilen Glykolacetal

#### Beispiel 3

Konservierungsmittel, bestehend aus  
35 Teilen 1,2-Propylenglykolacetal,  
15 Teilen Dimethylolharnstoff und  
50 Teilen substituiertem Hexahydrotriazin-  
körper.

Zur näheren Erläuterung des Hexahydrotriazin-  
körpers: Hier ist beispielsweise das Kondensations-  
produkt von 1 Mol Methoxypropylamin mit 1 Mol  
Paraformaldehyd zu verwenden (Formel VI)



Um besondere bakterizide Effekte zu erreichen, kann im Sinne von Beispiel 3 das Gemisch von Acetalen mit Stickstoff-Methylol-Verbindungen auch mit anderen Desinfektionsmitteln kombiniert werden, z. B. aus der Gruppe der Aminoacetale. Die Kombination der acetalhaltigen Körper mit den Stickstoff-Methylol-Verbindungen hat den Vorzug, einen weiten Bereich im Spektrum der Mikroorganismen zu überdecken. Sie sind anwendungstechnisch vor allem durch ihre gute Wasserlöslichkeit gekennzeichnet. Aber auch die Einarbeitung in lipide Systeme ist durch die Zugabe von Lösungsvermittlern zur Überbrückung einer Mischungslücke leicht möglich.

Die Menge des Zusatzes kann wegen der guten konservierenden Wirkung so gehalten werden, daß die toxische Einwirkung auf die Haut weder von Formaldehyd noch von den Stickstoff-Methylol-Verbindungen eintreten kann. Auch haben praktische Hauttestungen gezeigt, daß die gefürchtete Sensibilisierung in Form von Kontaktallergien sowohl von Seiten der Stickstoffverbindungen als auch von Seiten der Acetale sich nur auf einen sehr kleinen Personenkreis erstreckt. Dieser entscheidende Vorzug macht diese Konservierungsmittel neben einer breiten Wirksamkeit gegen Mikroorganismen besonders brauchbar für den Einsatz in Zubereitungen, die zu starkem Hautkontakt auf Grund ihrer Zweckbestimmung führen. So haben beispielsweise Haarshampoos, Gesichtswässer oder Hautcremes mehr oder weniger

langdauernden Kontakt mit der Haut. Die üblichen Konservierungsmittel, wie z. B. Quecksilberverbindungen, Phenole, Sorbinsäure oder Oxybenzoesäure, sind dann entweder zu hautschädlich oder müssen in einer Konzentration eingesetzt werden, die den Charakter der kosmetischen Zubereitungen entscheidend verändert. Formaldehyd hat wegen seiner Flüchtigkeit nur eine kurzdauernde Wirkung; Verbindungen mit freiem Chlorgehalt sind wegen der Hautunverträglichkeit und der Labilität von aktivem Chlor unbrauchbar. Die beschriebenen Kombinationen ergänzen sich zu einer geeigneten Zusammenfassung bakterizider und bakteriostatischer Effekte.

Im Hinblick auf Bohr- und Schneidöle hat sich besonders bei Arbeitsvorgängen mit häufigem Hautkontakt gezeigt, daß die Auswahl eines hautverträglichen und doch wirksamen Konservierungsmittels außerordentliche Schwierigkeiten bereitet. In die Lücke, die hier besteht, treten die beschriebenen Kombinationen mit ihren guten Eigenschaften ein.

#### Patentansprüche:

1. Konservierungsmittel für flüssige und pastenförmige Zubereitungen auf der Basis von Kondensationsprodukten von Formaldehyd mit primären und sekundären Mono- und Polyalkoholen, dadurch gekennzeichnet, daß diese zur Erzielung einer breiten und langanhaltenden

Wirksamkeit mit Stickstoff-Methylol-Verbindungen kombiniert werden.

2. Kombinationspräparate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als methylolhaltige Stickstoffverbindungen wegen einer besonders guten Hautverträglichkeit vorwiegend Monomethylol-, Dimethylol- oder Dimethylol-äthylharnstoffe verwendet werden.

3. Konservierungsmittel nach Anspruch 1 und 2, gekennzeichnet durch die vorzugsweise Verwendung für die Konservierung ölhaltiger oder öl-

freier Kühlmittel in der spanabhebenden Metallbearbeitung.

4. Konservierungsmittel nach Anspruch 1 und 2, gekennzeichnet durch die vorzugsweise Anwendung zur Konservierung von Rohstoffen und Fertigpräparaten in der Kosmetik.

5. Konservierungsmittel nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie mit heterocyclischen Bakteriziden aus der Gruppe der Aminoacetale, beispielsweise Derivaten des Hexahydro-triazins oder des Oxazolidins kombiniert werden.

Bei der Bekanntmachung der Anmeldung sind drei Tabellen mit Prüfungsergebnissen ausgelegt worden.

